

①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Patentschrift  
①1 DE 2605575 C2

⑤1 Int. Cl. 3:

D21H 1/22

D 21 H 5/10

- ②1 Aktenzeichen: P 26 05 575.4-45  
②2 Anmeldetag: 12. 2. 76  
④3 Offenlegungstag: 26. 8. 76  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 2. 85

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
14.02.75 CA 220182

⑦3 Patentinhaber:  
Polysar Ltd., Sarnia, Ontario, CA

⑦4 Vertreter:  
Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;  
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,  
Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Edwards, Douglas Cameron, Sarnia, Ontario, CA

⑤6 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

US 32 76 899

In Betracht gezogene ältere Anmeldung:

DE-AS 25 01 684;

DE-AN R 4 017 VII/55F v. 14.08.52;

⑤4 Banknoten- und Sicherheits-Dokumentenpapier

DE 2605575 C2

DE 2605575 C2

## Patentanspruch:

Banknoten- und Sicherheits-Dokumentenpapier, das auf jeder Oberfläche mit einem Überzug aus einem Bindemittel und einem Füllstoff beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel aus einem Latex aus wenigstens 40% eines wasserunlöslichen Polymeren aus 20 bis 60 Gew.-% eines konjugierten C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Diolefinen, 40 bis 80 Gew.-% Styrol und 0,1 bis 5 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Mono- oder -Dicarbonsäure besteht und der Füllstoff in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil des Polymeren vorliegt und aus einer nichtgelatinisierten Reisstärke mit einer Teilchengröße von etwa 1 bis 10 µm besteht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Banknoten- und Sicherheitsdokumentenpapier.

Banknotenpapier besteht aus verschiedenen, durch einen Binder zusammengehaltenen Fasern und Pigmenten und zeichnet sich durch gute Formbeständigkeit, matte Oberfläche, Undurchsichtigkeit und gute Haltbarkeit sowie durch ein charakteristisches Knistern aus. Die Oberfläche von Banknotenpapier ist jedoch so rau, daß es ein schlechter Träger für einen qualitativ hochwertigen Druck ist, wobei es außerdem zahlreiche Stellen aufweist, an denen sich Schmutz ansammeln kann. Außerdem neigen die Fasern des Papiers dazu, sich bei wiederholtem Falten abzulösen und zu brechen, wobei das Papier außerdem in einem unerwünschten Ausmaße gegen Veränderungen des Feuchtigkeitsgehaltes empfindlich ist.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein bezüglich der vorstehend genannten Eigenschaften verbessertes Banknoten- und Sicherheitsdokumentenpapier zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird durch die Erfindung durch ein Papier gemäß dem Patentanspruch gelöst.

Das erfindungsgemäße Papier besitzt gegenüber bekannten Papieren eine verbesserte Bedruckbarkeit, Haltbarkeit und Beständigkeit gegen Durchnässung und Änderungen des Feuchtigkeitsgehaltes unter Beibehaltung der übrigen erwünschten Eigenschaften.

In der US-PS 32 76 899 wird ein Papier mit zwei Beschichtungen beschrieben. Die obere Beschichtung besteht aus einem relativ harten Polyvinylchloridpolymeren, während die Zwischenbeschichtung als Bindemittel dient, um das PVC an dem Papiersubstrat festzuhalten. Die zweite Bindemittelbeschichtung besteht aus einer Mischung aus einem filmbildenden Polymeren und intakten körnigen Stärkfeststoffen. In diesem bekannten Falle wird eine körnige Stärke mit einer größeren Teilchengröße eingesetzt als im Falle der vorliegenden Erfindung, durch welche die Oberflächenschicht aus Vinylchloridharz entfällt. Außerdem handelt es sich bei dem bekannten Papier nicht um Banknoten- und Sicherheitspapier, sondern vielmehr um ein Papier, das für solche Zwecke eingesetzt wird, bei denen es auf eine Öl-, Fett- und chemische Beständigkeit ankommt.

Die bekanntgemachte deutsche Patentanmeldung R 4017 VII/55f betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der druck- und schreibtechnischen Oberflächeneigenschaften von Papier, wobei wasserlösliche Ethylen-Co-

polymere eingesetzt werden, während erfindungsgemäß wasserunlösliche Polymere als Bindemittel verwendet werden.

Die DE-AS 25 01 684 betrifft eine prägefähige, bedruck- und abwaschbare Rohtapete aus Papier oder anderen nichtgewebten Flächengebilden aus Stapelfasern als Basismaterial, das mit einer Streichmasseschicht aus Bindemittel und Pigment versehen ist, wobei 10 bis 100 Gew.-% des Pigmentanteils in der Streichmasseschicht native unverkleisterte Stärke sind.

Normalerweise beträgt der Feststoffgehalt der Latices etwa 50 Gew.-% oder mehr.

Als konjugierte C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Diolefine seien Butadien, 2-Methylbutadien, Pentadien-1,3 etc. sowie halogensubstituierte Derivate davon erwähnt. Ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren sind beispielsweise  $\alpha$ -Chloracrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Zimtsäure etc.

Weitere Zusätze können zur Herstellung der Beschichtungsmischung in dem Latex/Stärke-Gemisch enthalten sein, beispielsweise kleinere Mengen an Dispersionsmitteln, wie Natriumhexamethaphosphat, Bindemitteln, wie gekochte und oxidierte Stärken, Kasein und Sojaprotein, Füllstoffe, beispielsweise Ton, Calciumcarbonat, Kieselerde, Aluminiumoxid, Titandioxid und Satinweiß, Alkaliverbindungen, beispielsweise Natriumhydroxid, Viskositätsmodifizierungsmittel, beispielsweise Natriumpolyacrylat, Ammoniumcarbonat, Antischaummittel etc. Die fertige Beschichtungsmasse weist normalerweise einen Gesamtfeststoffgehalt von etwa 30 bis 75 Gew.-% und in üblicher Weise von 30 bis 60 Gew.-% auf.

Die Beschichtungsmasse kann auf das Papiersubstrat nach üblichen Verfahren aufgebracht werden, beispielsweise unter Verwendung einer Beschichtungsmasse, einer Rakel, einer Schlitzdüse etc., wobei nach einer Entfernung überschüssiger Beschichtungsmischung das beschichtete Papier getrocknet und in dem gewünschten Ausmaß durch bekannte Vorrichtungen kalandriert wird. Das Gewicht der Beschichtung beträgt normalerweise 1 bis 20 g/m<sup>2</sup>.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

## Beispiel 1

Es wurde durch übliche Radialemulsionspolymerisation ein Latex hergestellt, der 50 Gew.-% Gesamtfeststoff in Form eines Copolymeren von carboxyliertem Styrol und Butadien mit einem Verhältnis von ungesättigter Carbonsäure/Styrol/Butadien von 3/75/22 enthielt. Die Konzentration der Butadienkomponente wurde an der Oberfläche der Polymerteilchen ohne Änderung der Gesamtmischung durch zusätzliche Zugabe erhöht. 60 g dieses Latex wurden mit 45 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von Natriumhexamethaphosphat vermischt. Zu diesem Gemisch gab man bei Raumtemperatur 60 g Reisstärke. Das Gemisch wurde zur Dispersion der Stärkekörnchen sorgfältig gerührt.

Ein Streifen Aktienpapier wurde mit dieser Mischung mit Hilfe eines Beschichtungsgerätes mit einer Rakel für den Laboratoriumsgebrauch beschichtet. Hierbei wurde ein Ende des Papierstreifens zwischen einer ebenen vertikalen Fläche und einer biegsamen Stahlklinge eingespannt, wobei der Winkel zwischen der Klinge und der vertikalen Oberfläche etwa 60° betrug und der Druck auf der Klinge ausreichte, das Papier festzuhalten. In den durch die Verbindung von Papier und Klinge gebildeten Kanal wurde ein Überschuß an Latex-Stär-

kemischung eingeführt, das Papier wurde dann von Hand mit einer Geschwindigkeit von etwa 70 cm/sec nach unten gezogen, bis der Streifen vollkommen durchgezogen war. Man ließ das Blatt bei Raumtemperatur trocknen und beschichtete dann die andere Seite auf die gleiche Weise. Nach weiterem Trocknen bei Raumtemperatur wurde es in einem Trockenofen bei 140°C 3 Minuten erhitzt, um eine gründliche Verbindung der Polymerteilchen miteinander, mit den anderen Beschichtungskomponenten und mit dem Papier sicherzustellen.

Die Durchschnittsdicke von vier auf diese Weise hergestellten Bogen betrug 117 µm, verglichen mit 112 µm für ein unbehandeltes Kontrollstück.

Bei mikroskopischer Untersuchung im Auflicht stellte man fest, daß das unbehandelte Papier eine sehr unebene Oberfläche mit einzelnen, deutlich sichtbaren Fasern und mit tiefen, unregelmäßigen, zurücktretenden Flächen zwischen den Fasern aufwies. Im Fall des behandelten Papiers konnten nur die Faseroberflächen gesehen werden und man stellte fest, daß die Zwischenräume zwischen den Fasern gleichmäßig auf das Niveau der obersten Faseroberflächen aufgefüllt waren. Untersuchung von Schnittflächen des behandelten Papiers zeigten, daß nur die Oberflächen aufgefüllt waren, der Körper der Matrix aber unbeeinflusst blieb.

Das behandelte Papier war für das bloße Auge nicht sichtbar verschieden vom unbehandelten Papier, ebenso wenig waren die taktilen Eigenschaften verändert. Weitere Überprüfung mit einem Abtastelektronenmikroskop ergab, daß die behandelte Oberfläche hauptsächlich aus einem glattbindenden Film bestand, der eine Ebene zwischen den Faseroberflächen bildete, wobei die Stärkekörnchen über diese Ebene mit dem Ergebnis eines Mikrorauheitseffektes vortraten. Diese leichte Oberflächenrauheit ist für die Ausbildung des »flachen« oder matten Aussehens des Papiers erwünscht.

Bei der Durchführung eines üblichen Druckvorganges fand man, daß das behandelte Papier im Vergleich mit dem unbehandelten eine außerordentlich verbesserte Linien- und Detailwiedergabe ermöglichte.

### Beispiele 2 und 3

Ein Latex, der 50 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtstoffgehalt, eines carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren enthielt, wobei das Verhältnis von ungesättigter Carbonsäure/Styrol/Butadien 2/60/38 betrug, wurde mit Natriumhexametaphosphat und Reisstärkekörnchen wie in Beispiel 1 gemischt.

Banknotenpapier wurde mit dieser aufgemischten Latexmischung beschichtet. Das Papier wurde von einer Nachschubrolle abgewickelt und mit einer Geschwindigkeit von etwa 4,3 m/min mit Hilfe einer Reihe von Walzen in ein Bad eingespeist, das die Beschichtungsmischung enthielt, wobei eine Oberfläche des Papiers beschichtet wurde. Gleichmäßiger Auftrag und Entfernung von überschüssiger Beschichtungsmischung wurde mit Hilfe von Dosier- und Abstreifmessern erzielt. Das Papier wurde dann zur Trocknung durch einen Heißlufttrockenschrank bei 135°C geführt. Die durchschnittliche Verweildauer im Trockner betrug etwa 6,7 Minuten. Beim Verlassen des Trockenschrankes wurde das getrocknete Papier auf einer Spule aufgewickelt und gesammelt. Die andere Oberfläche des Papiers wurde in der gleichen Weise beschichtet.

Die oben beschriebene Verfahrensweise wurde wiederholt, jedoch betrugen in diesem Fall die Papierge-

schwindigkeit 7,6 m/min und die durchschnittliche Verweilzeit im Trockner etwa 3,7 Minuten. Bei der langsameren Geschwindigkeit von 4,2 m/min betrug das aufgebrachte Gesamtbeschichtungsgewicht (d. h. Beschichtung beider Seiten) 9,3 g/m<sup>2</sup> Papier. Dies ergab eine 2,6%ige Zunahme der Papierdicke. Bei der höheren Geschwindigkeit von 7,6 m/min betrug das aufgebrachte Gesamtbeschichtungsgewicht 11,4 g/m<sup>2</sup> und die Zunahme der Papierdicke betrug 4,0%.

Die Glattheit des Papiers wurde verbessert, was sich durch mikroskopische und elektronenmikroskopische Prüfung zeigen ließ, obwohl für das bloße Auge keine leicht feststellbare Veränderung des Aussehens des Papiers auftrat. Außerdem trat keine merkliche Veränderung der taktilen Eigenschaften des Papiers auf. Druckversuche zeigten die in Beispiel 1 erzielten Verbesserungen.

Es ist wünschenswert, übermäßiges Kalandern des beschichteten Papiers zu vermeiden, um seine charakteristischen Handhabungseigenschaften zu erhalten.